

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



54円

第 号

(200014) 特 許 願

昭和47年 4 月 13 日

特許庁長官殿

1. 発明の名称

有機リン酸エステルの製造法

2. 発明者

住 所 東京都中野区南台4-25-4

氏 名 今 村 健之助

外 2 名

3. 特許出願人

住 所 東京都江東区亀戸9丁目15番1号

名 称 日本化学工業株式会社

代表者 棚 橋 幹 一

4. 代理人

住 所 〒105 東京都港区西新橋1丁目2番9号

三井物産館内 電話 (591) 0261 番

(2400) 氏 名 金 井 義 男

外 務 省

47 036419

47. 4. 13

出願第二証
鈴木(印)

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 48 103567

④公開日 昭48:(1973) 12.25

②特願昭 47-36419

②出願日 昭47:(1972) 4. 13

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

⑤2日本分類

7192 44

16 E33

6512 4A

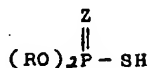
13(9) G1

明 細 書

1. 発明の名称 有機リン酸エステルの製造法

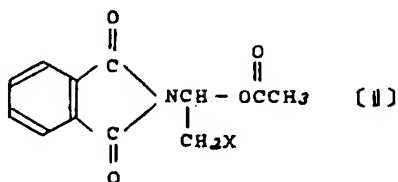
2. 特許請求の範囲

一般式:



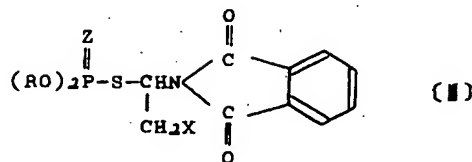
〔式中、Rは炭素数1〜3個のアルキル基、Zは酸素原子または硫黄原子を表わす〕で表わされる、O、O-ジアルキルチオリン酸または、ジチオリ酸と、

一般式:



〔式中、Xは塩素原子、または臭素原子を表わす〕で表わされ。N-(1-アセトオキシ-2-ハロエチル)フタールイミドを酸触媒の存在下で反応させることを特徴とする

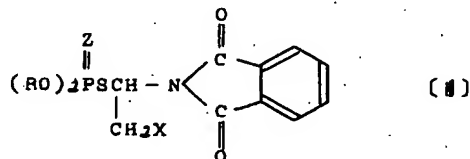
一般式:



〔式中、R、Z、およびXは上記と同じ意義を有する〕で表わされる有機リン酸エステルの製造法。

2. 発明の詳細な説明

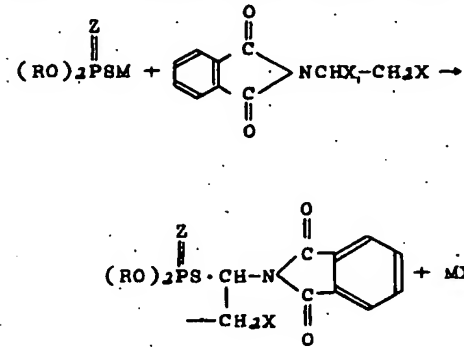
本発明は有機リン酸エステルの製造法に関するものである。更に詳しく言えば一般式:



〔式中、Rは炭素数1〜3個のアルキル基、Zは酸素原子、または硫黄原子、Xは塩素原子または臭素原子を表わす〕で表わされる有機リン酸エステル、特にO、O-ジアルキル-S-(2-ハロ-1-フタールイミドエチル)ホスホロチオエート

および 0,0-ジアルキル-8-(2-ハロ-1-フタールイミドエチル)ホスホロジチオエートの製造法に關する。

従来、この有機りん酸エステルは、殺虫効果の優れたものとして知られており、0,0-ジアルキルチオリン酸塩、または0,0-ジアルキルジチオリン酸塩とN-(1,2-ジハロエチル)フタールイミドとを反応させて製造されているものである。この反応式は次の通りである。



〔式中、Rはアルキル基、Zは酸素原子または硫黄原子、Mはアルカリ金属、アンモニウム、アミ

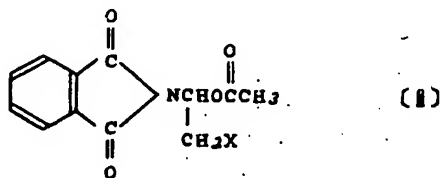
有機りん酸エステルの収率は極めて低いもので、これを工業的に製造することは容易なことではない。

本発明者等は前記有機りん酸エステルの製造法について検討したところ前記の反応式による反応に、よらない、下記に示す新規な反応を見出し、本発明を完成して以上の欠点を克服した。

即ち、本発明は、一般式：



〔式中、Rは炭素数1~3個のアルキル基、Zは酸素原子または硫黄原子を換わす〕で表わされる0,0-ジアルキルチオリン酸または0,0-ジアルキルジチオリン酸と、
一般式：

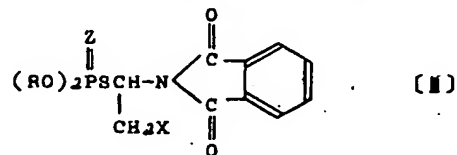


ン、Xは塩素原子または臭素原子を換わす〕

この場合、出発原料であるN-(1,2-ジハロエチル)フタールイミドは通常N-ビニールフタールイミドをハロゲン化するか、またはN-(2-ハロエチル)フタールイミドをハロゲン化コハク酸イミドと反応させることにより得られるものであるが、前者においては、その収率は低いのみならずN-ビニールフタールイミドを入手することが工業的には極めて不利であり、一方後者においては収率は前者ほどでないとしても、この反応自体は有利な方法とはいえず、更にN-(2-ハロエチル)フタールイミドも前者と同様の理由等によつてN-(1,2-ジハロエチル)フタールイミドを工業的に得ることは困難なことであつた。

かように、この有機りん酸エステルを製造するに当りN-(1,2-ジハロエチル)フタールイミドを出発原料とする前記の反応式による方法では、幾多の経路があつて、例えば、フタールイミド、または、縮水フタール酸からみた目的物たる

〔式中、Xは塩素原子または臭素原子を換わす〕で表わされるN-(1-アセトオキシ-2-ハロエチル)フタールイミドを酸触媒の存在下で脱酢酸反応させることを特徴とする一般式：



〔式中、R、ZおよびXは上記と同じ意義を有する〕で表わされる有機りん酸エステルの製造法である。

本発明者等の実験によると、出発原料であるN-(1-アセトオキシ-2-ハロエチル)フタールイミドは、フタールイミドと1,2-ジハロエチルアセテートとの反応により容易に得られるものであつて、本発明に係る製造法は極めて工業的な方法と云うことが出来る。

本発明で使用するN-(1-アセトオキシ-2-ハロエチル)フタールイミドとしては、
N-(1-アセトオキシ-2-クロルエチル)フ

タールイミド

N-(ノーマセトオキシプロモエチル)フ

タールイミド

等を得ることが出来る。

一万、他の出発原料である0,0-ジアルキルチオリン酸または0,0-ジアルキルジチオリン酸は、2個までの炭素原子数を有するアルキル基をもつ前記の一般式〔I〕で表わされるものである。

次に本発明において反応を行うに当つては、酸触媒を使用することが必要であり、ここに酸触媒というのは、塩酸、硫酸、りん酸などのプロトン酸、塩化亜鉛の如き電子対受容体等であつて通常ルイス酸と呼ばれる酸のことである。それらは一種または、2種以上であつてもよい。

次に反応を行うにあつての量的関係であるが、0,0-ジアルキルチオリン酸または、0,0-ジアルキルジチオリン酸1モルに対してプロトン酸は0.1~1.5モルであればよいが、その場合プロトン酸の単独使用のときは、一般に若干多く使用し大体0.5~1.5モルであり、特にそれ以上使

用しても差支へない。また、塩化亜鉛の如き電子対受容体と併用して使用するときには、通常0.1~0.2モルが实际的で好ましい。一万他の酸として塩化亜鉛で代表される電子対受容体は前記有機りん酸1モルに対して0.1~1.5モル程度であればよく、此中0.5~1.0モルが実用的で好ましい。本発明の反応を行うに当り、温度範囲は常温から110℃程度まで可能であるが、好ましくは30~70℃で充分である。常温以下の場合には反応速度が遅くなるか、または進行しなくなってくるからであり、一万、加温すれば反応は速やかに進行するが、有機りん酸の熱安定性から上記の如く目ざと味界がある。

反応時間は、触媒量およびその種類等によつて影響を受けるが、通常1乃至5時間で充分である。この反応は化学量論的な割合で充分行われるが、実験は前記有機りん酸が少過剰にある方が好ましい。次に本発明の反応は特に溶剤を使用しなくとも行われるが、操作上の点から適当な溶剤を用いる方がよい。溶剤としては本発明の反応に不活性

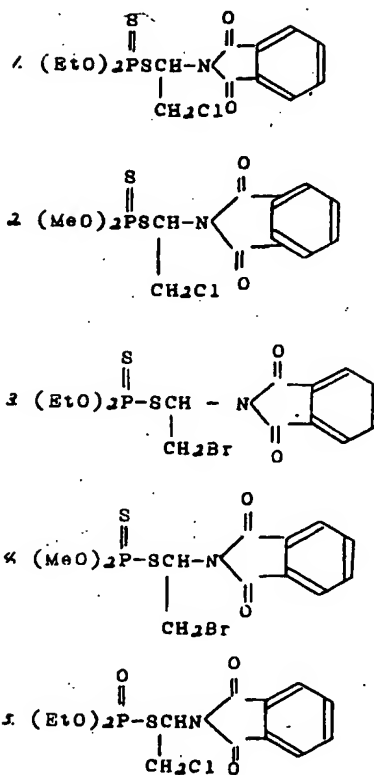
なものであれば、いずれも適用可能であり、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、四塩化炭素、1,2-二塩化エタン、四塩化エチレン等があげられる。中でも前記一般式〔I〕で表わされる有機りん酸エステルの品質上からは、四塩化炭素、四塩化エチレン、1,2-二塩化エタンが好ましいが凝定されるものではない。

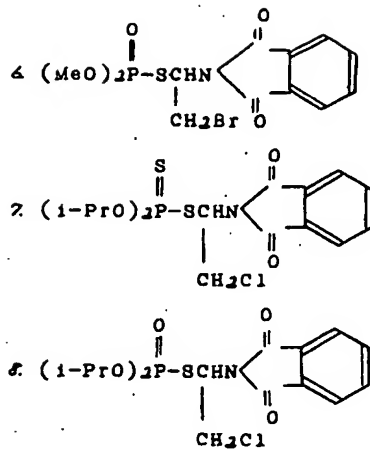
上記の如き条件で反応を行つたのちは、有機物部分を通常の操作で洗浄し、溶剤を回収することにより、目的物を得ることが出来る。

このように、本発明では、容易に調達出来る前記の化合物を出発原料とするものであり、かつその反応は比較的低温で容易に進行するため多くの場合、目的物の収率は従来に比して高く、しかも高純度の製品が得られる。

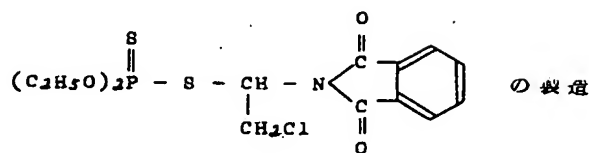
次に本発明を実施例をあげて説明する。

以下の実施例で得られる化合物を示せば次の通りである。





実施例 1



四塩化炭素 200 ml に、0,0-ジエチルジチオ
 磷酸 19.5 g、N-(1-アセトキシ、2-クロ
 ロエチル)フタルイミド 26.7 g を加え、溶解

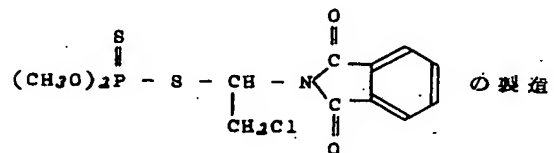
四塩化炭素 200 ml に 0,0-ジメチルジチオ
 磷酸 16.6 g、N-(1-アセトキシ、2-クロ
 ロエチル)フタルイミド 26.7 g を加え溶解
 した後、攪拌しながら濃硫酸 9.8 g を加え、充分
 混合し、40℃で4時間加熱する。冷却後反応物
 を、水、炭酸ソーダ水溶液、水で順次洗滌し、残
 存する酸性成分を除去する。洗滌後、四塩化炭素
 を留去すれば0,0-ジメチルS-(1-フタル
 イミド2-クロロエチル)ホスホロジチオエー
 トの黄色粘濁液 3.5 g を得る。寒剤で析出すると薄
 黄色の固体となる。ガスクロマトグラフィー内
 標法で純分は 88.3%、ベンゼン-ヘキサン系で再
 結晶すると白色の結晶・融点 76.7℃、元素分析
 で P = 8.39% C 1 = 9.67% S = 17.3%
 の結果が得られた。

(計算値 P = 8.47% C 1 = 9.69%
 S = 17.53%)

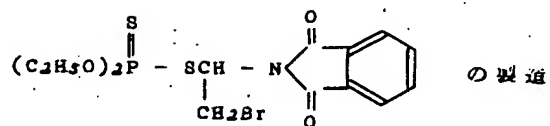
溶解した後、攪拌しながら濃硫酸 9.8 g を加え、
 充分混合し、40℃で4時間加熱する。冷却後反
 応物を、水、炭酸ソーダ水溶液、水で、順次洗滌
 し、残存する、濃硫酸、過剰の0,0-ジエチルジ
 チオ磷酸等を除去する。洗滌後、四塩化炭素を留
 去し、残留物を冷却すると、淡黄色の固体0,0
 -ジエチル、S-(1-フタルイミド 2-クロ
 ロエチル)ホスホロジチオエー ト 3.7 g を得る。
 このものの純分はガスクロマトグラフィー内標法
 で 93% であった。エタノールで再結晶すれば融
 点 66℃ 元素分析値 P = 7.86% C 1 = 9.01%
 S = 16.10% の結果が得られた。

(計算値 P = 7.86% C 1 = 9.00%
 S = 16.28%)

実施例 2



実施例 3

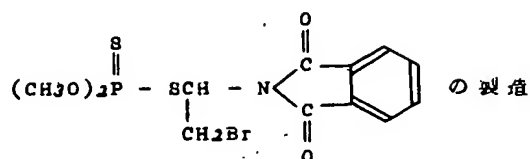


1,2-ジクロロエタン 200 ml に 0,0-ジエ
 チルジチオ磷酸 18.6 g、N-(1-アセトキシ
 2-プロモエチル)フタルイミド 31.2 g を加
 え攪拌混合し、無水塩化亜鉛 7 g、濃硫酸 10 ml
 を添加して後、混合物を 35~40℃に3時間加
 熱し、反応を終了する。冷却後、反応物を分液ロ
 ートに移し、塩酸、炭酸ソーダ、水の順に洗滌し
 て、1,2-ジクロロエタンを留去すると黄褐色の
 油状液体 40 g を得る。

ベンゼン-ヘキサン系で再結晶すれば、淡黄色
 結晶 3.4 g を得た。融点 73.2~74.6℃ 元素分
 析値は、P = 7.03% Br = 18.1%
 S = 14.5% であり 0,0-ジエチル、S-(1
 -フタルイミド 2-プロモエチル)ホスホロジチオ

エートの計算値 ($P = 7.07\%$ $Br = 18.23\%$ $S = 14.63\%$) と一致した。

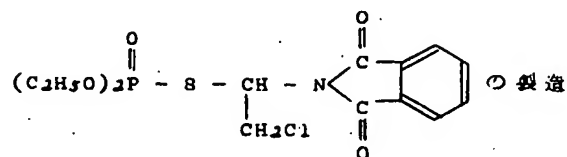
実施例 4



1,2-ジクロロエタン 200 ml に 0,0-ジメチルジチオホ酸 15.8 g $N-(1-アセトキシ-2-ブロモエチル)$ フタルイミド 31.2 g を加え攪拌混合し、次いで炭酸水 9.8 g を添加し良く攪拌混合しながら、35-40℃ に 3 時間加温する。冷却後、水、炭酸ソーダ、水の順に洗浄し残存酸性成分を除去する。洗浄後、1,2-ジクロロエタンを留去すると茶褐色油状な液体 36 g を得る。エタノールの少量を加えて寒剤で冷却すれば融点 95-100℃ の結晶を得る。更にベンゼン-ヘキサン系で再結晶すると、融点 103℃ の白色結晶、元素分析値は、 $P = 7.52\%$ $Br =$

$S = 15.21\%$ で、0,0-ジイソプロピル $S-(1-フタルイミド-2-クロロエチル)$ ホスホロジチオエートの計算値 ($P = 7.34\%$ $Cl = 8.40\%$ $S = 15.20\%$) と一致した。

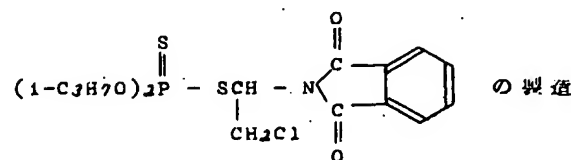
実施例 6



四塩化炭素 200 ml に、0,0-ジエチルチオホ酸 17.9 g、 $N-(1-アセトキシ-2-クロロエチル)$ フタルイミド 36.7 g を加え攪拌混合し、次いで炭酸水 10 g を添加し、良く攪拌しながら、45℃ に 4 時間加温する。冷却後、水、炭酸ソーダ、水の順に洗浄し酸性成分を除去した後、四塩化炭素を留去すると、淡黄色油状の液体 0,0-ジエチル $S-(1-フタルイミド-2-クロロエチル)$ ホスホロジチオエート 36.5 g を得る。アルミナのカラムクロマトグラフィーで精製

し、元素分析値は計算値と一致した。
 $P = 7.10\%$ $S = 15.55\%$ であり 0,0-ジメチル $S-(1-フタルイミド-2-ブロモエチル)$ ホスホロジチオエートの計算値 ($P = 7.55\%$ $Br = 19.30\%$ $S = 15.63\%$) と一致した。

実施例 5



テトラクロロエチレン 250 ml に 0,0-ジイソプロピルジチオホ酸 21.4 g、 $N-(1-アセトキシ-2-クロロエチル)$ フタルイミド 36.7 g を加え攪拌混合し、炭酸水 12 g を添加し、混合物を攪拌しながら 50℃ で 5 時間加温して、反応を完結させる。冷却後、水、2% 苛性ソーダ、及び水の順に洗浄した後テトラクロロエチレンを减压留去すれば、淡黄色油状の液体 3.4 g を得た。アルミナのカラムクロマトグラフィーで精製し、元素分析した結果、 $P = 7.40\%$ $Cl = 8.35\%$

し、元素分析値は計算値と一致した。

分析値 $P = 8.15\%$ $Cl = 9.42\%$

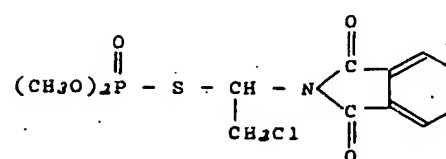
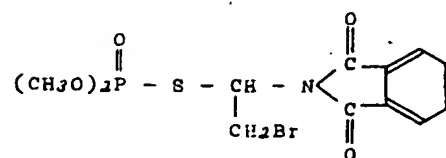
$S = 8.36\%$

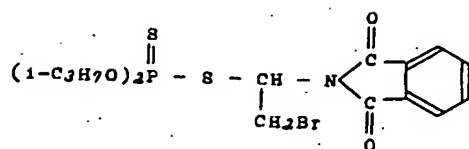
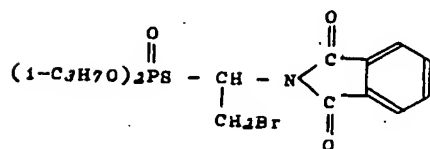
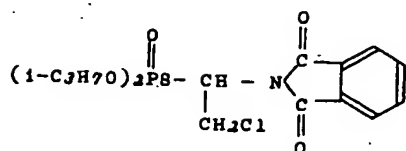
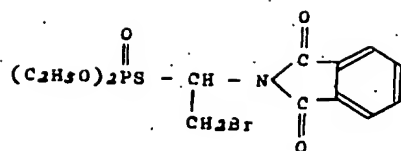
計算値 $P = 8.20\%$ $Cl = 9.39\%$

$S = 8.49\%$

実施例 7

実施例 6 と同様な方法で、次の化合物が得られることを確認した。





19

5. 添附書類の目録

(1) 明細書	1 通
(2) 図面	1 通
(3) 委任状	1 通
(4) 願書副本	1 通

本特
開 昭

6. 前記以外の発明者、代理人

(1) 発明者

住所 千葉県船橋市高根台町2丁目1番2号

氏名 奈部川 修 吉

住所 東京都江戸川区小松川1-10

氏名 高 田 正 郎

(2) 代理人

住所 東京都港区西新橋1丁目2番9号
三井物産館内

氏名 本 間 良 之

同 所 朝 内 忠 夫

同 所 八 木 田 茂

同 所 浜 野 孝 雄

同 所 森 田 哲 二